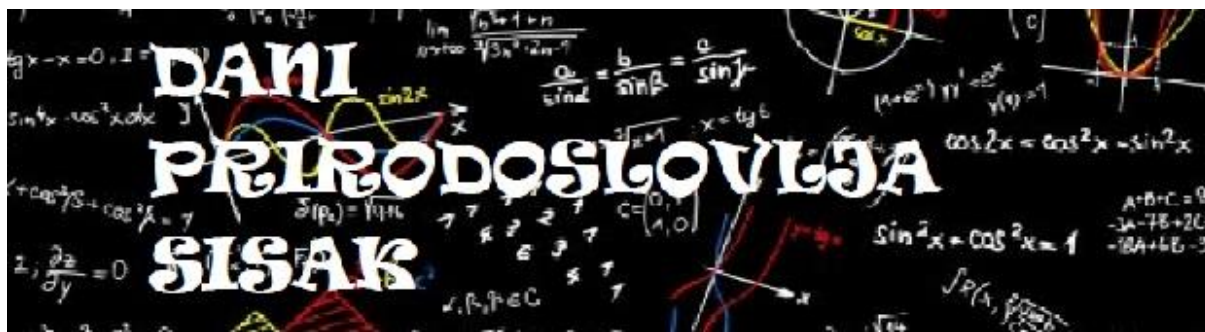


Metoda ^{14}C u ekologiji

Ines Krajcar Bronić

Institut Ruđer Bošković, Zagreb

krajcar@irb.hr



Plan predavanja

O izotopu ^{14}C i datiranju

O tehnikama mjerenja

Primjene u ekologiji

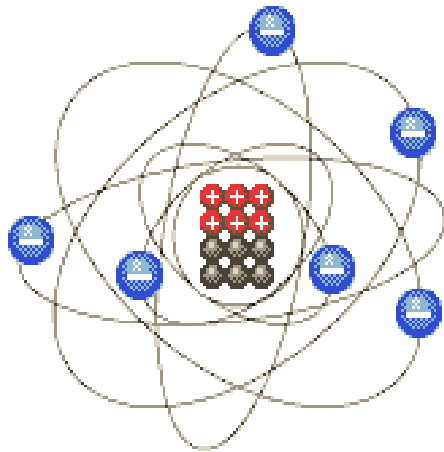
- atmosfera

- bilje

- karbonatni sedimenti

- udio biokomponente

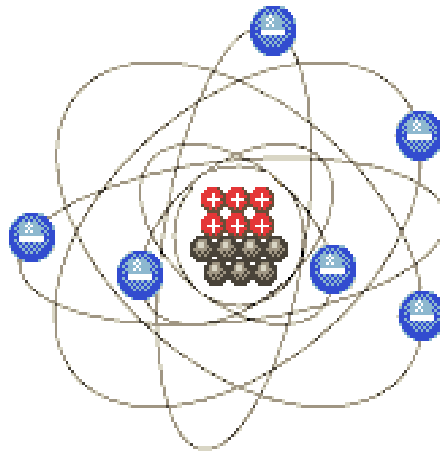
Izotopi ugljika



^{12}C

98.89 %

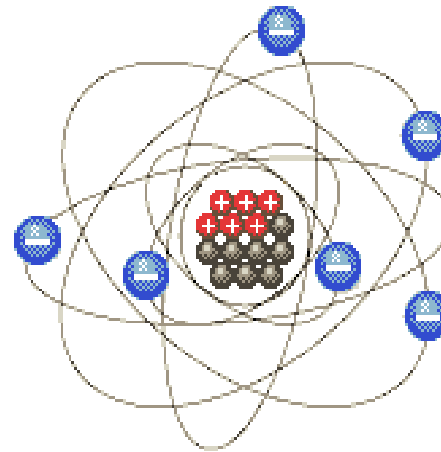
$p = n = 6$



^{13}C

1.11 %

$n = 7$

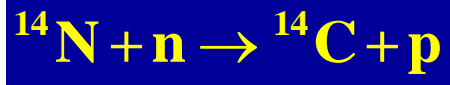
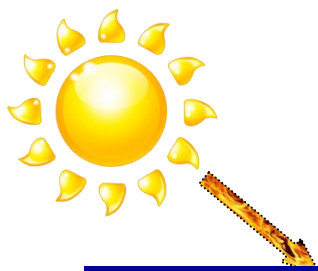


^{14}C

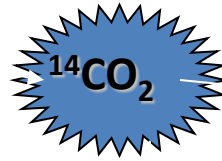
10^{-10} %

$n = 8$

$T_{1/2} = 5730 \text{ y}$



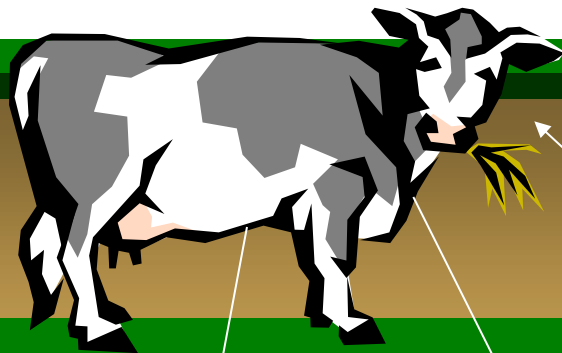
O_2



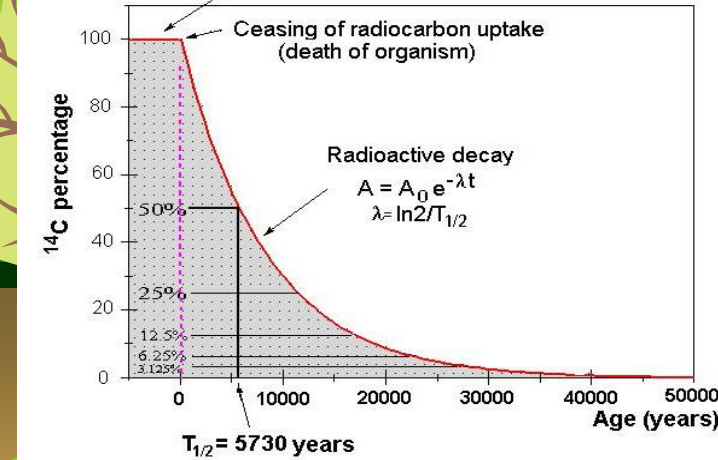
^{12}C : 98.89 %

^{13}C : 1.1 %

^{14}C : 1.18×10^{-10} %

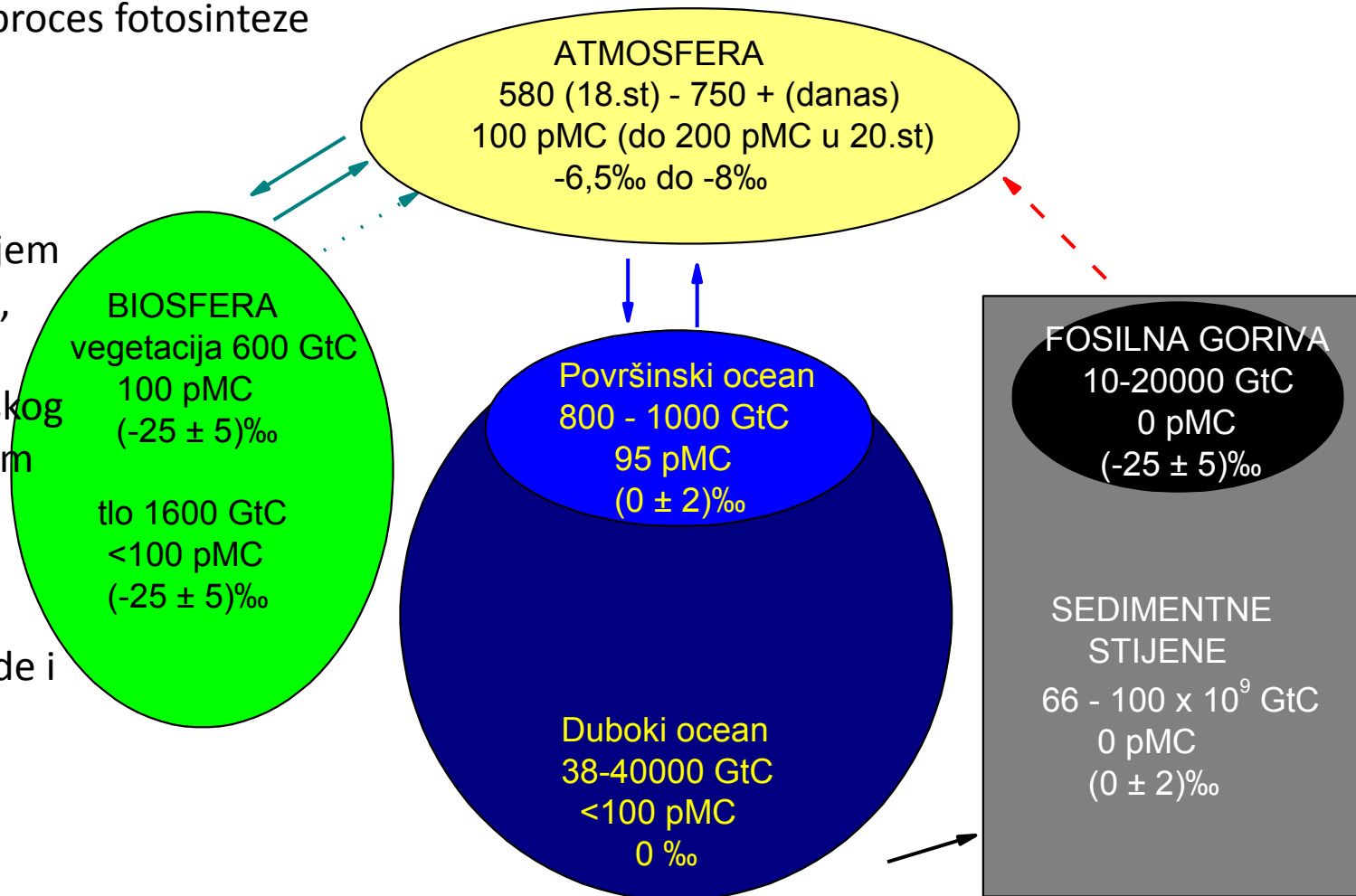


Decayed ^{14}C balanced by its constant uptake



U atmosferi - uglavnom kao CO₂, 0,03% vol. -
važna uloga za održavanje života na Zemlji -
koriste biljke za proces fotosinteze

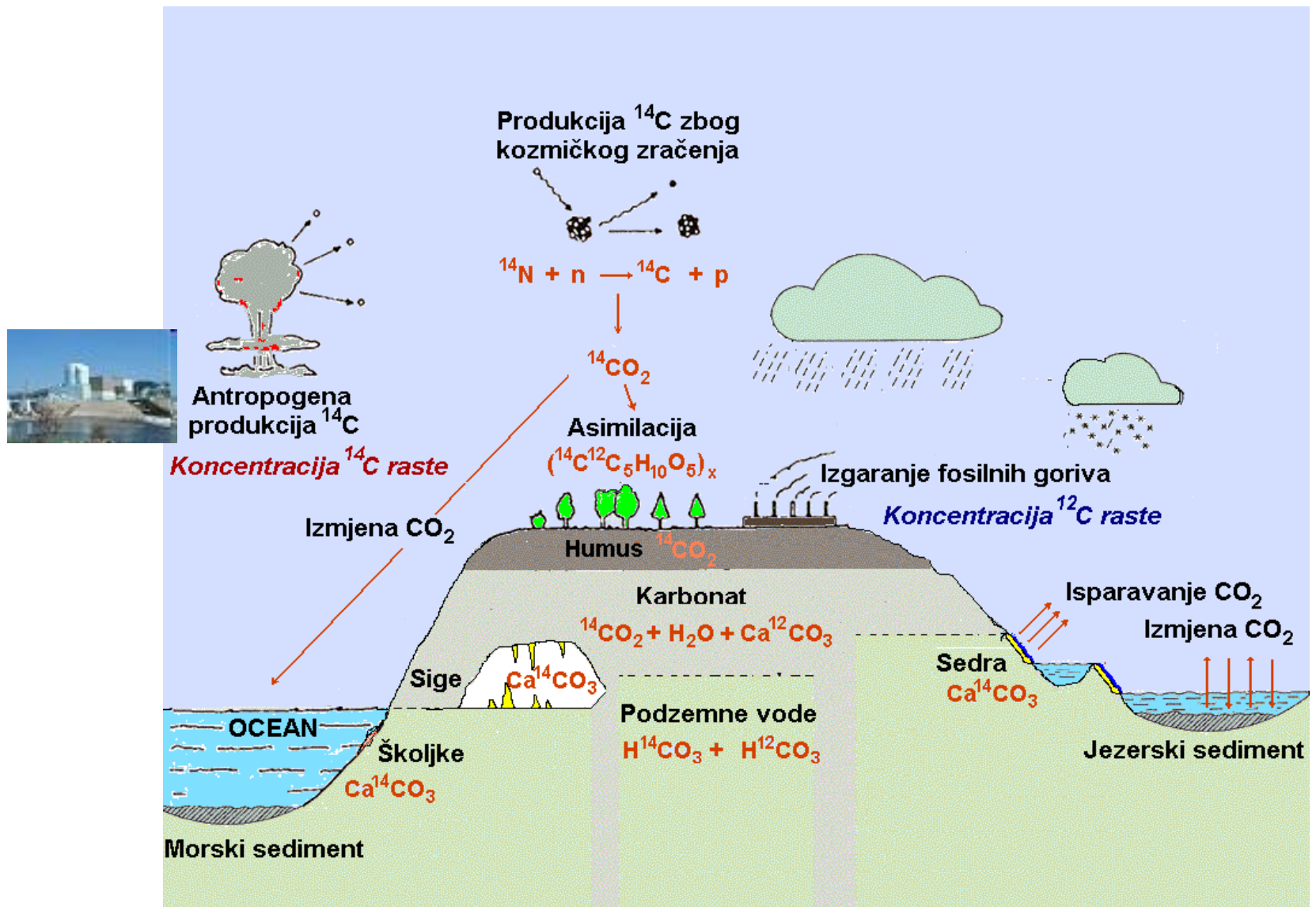
Vraća se u
atmosferu disanjem
biljaka i životinja,
raspadanjem
biljnog i životinjskog
tkiva, spaljivanjem
organskog
materijala,
oslobađanjem iz
tople morske vode i
vulkanskim
erupcijama.



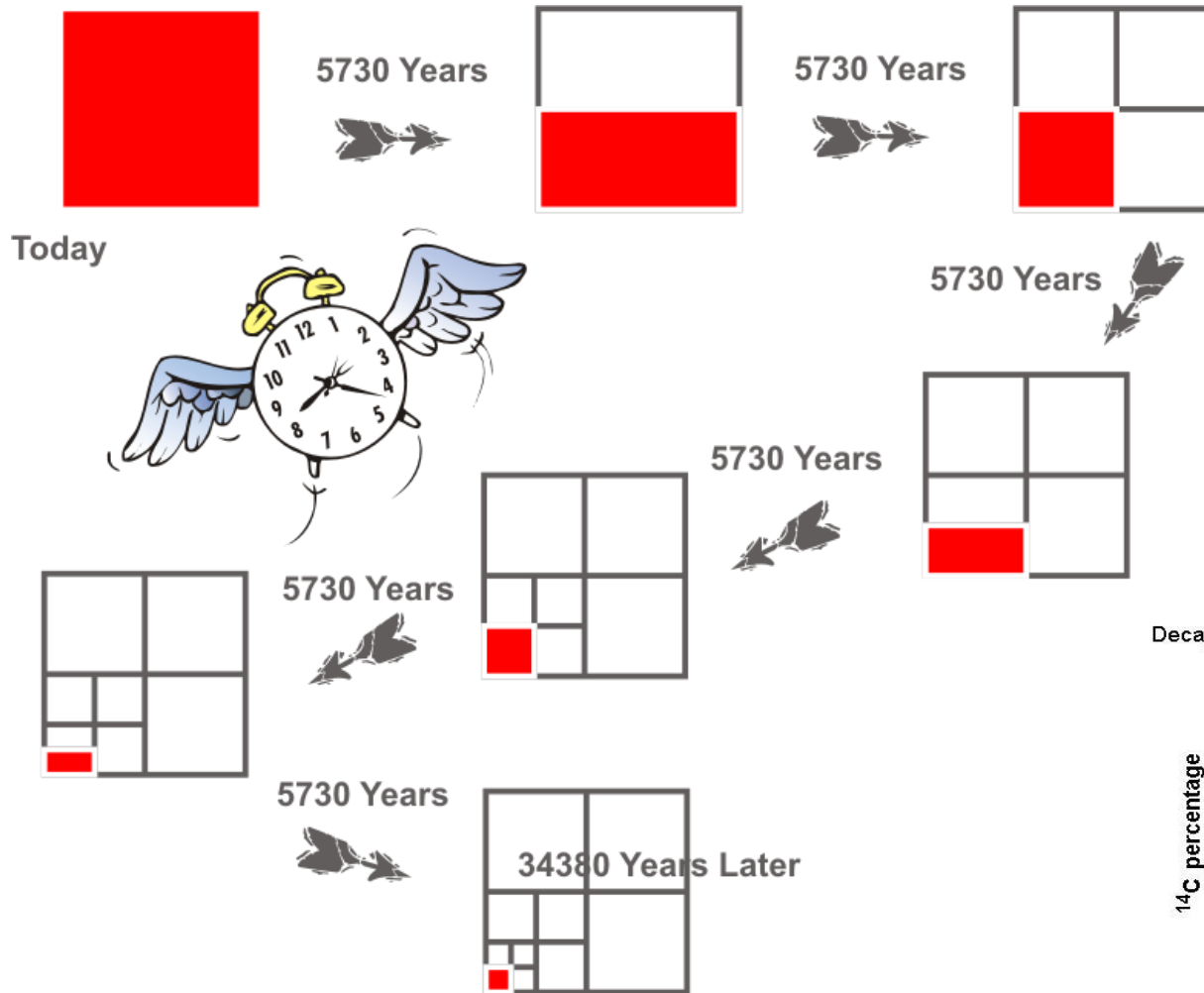
CO₂ se otapa u morskoj vodi (veća topivost u hladnijoj vodi), a i u vodi koja prolazi kroz tlo, stvarajući ugljičnu kiselinu, koja može otapati vapnenačke stijene.

Izgaranjem fosilnih goriva oslobađa se ugljik koji je milijunima godina bio spremljen u litosferi.

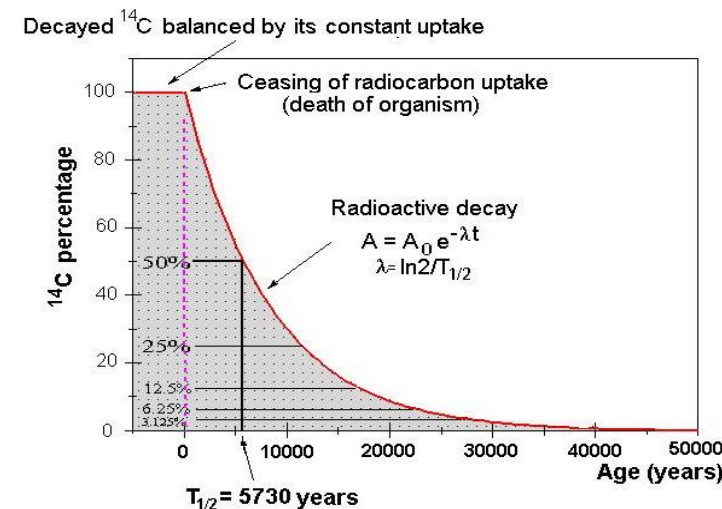
Raspodjela ^{14}C u prirodi



Raspad ^{14}C : „radioaktivni sat“



Uz pretpostavku da je aktivnost ^{14}C u atmosferi konstantna, možemo izračunati vrijeme proteklo od uklanjanja organizma iz izotopne ravnoteže (tj. od smrti) ako izmjerimo današnju aktivnost ^{14}C



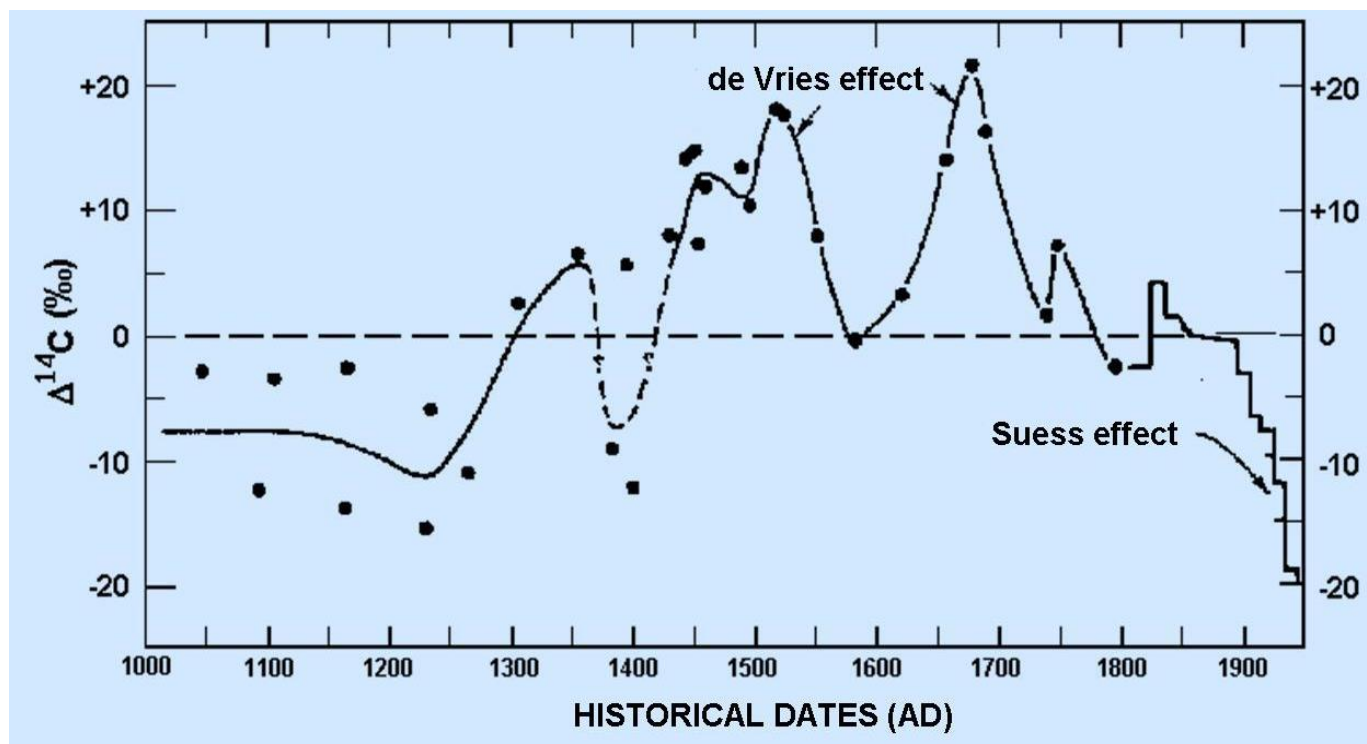
^{14}C datiranje – određivanje starosti

- Jedna od najpoznatijih radiometrijskih metoda određivanja starosti
- Može se primijeniti na razne materijale biogenog podrijetla (drvo, drveni ugljen, kosti, bilje, papir, pergament, tekstil itd.)
- Granice metode ^{14}C od 19. st. do ~60,000 godina
- Antropogene promjene prirodne raspodjele u 20. st. mogu se također koristiti – forenzika, umjetnost

Je li stvarno ^{14}C aktivnost u atmosferi konstantna?

Prirodne varijacije uzrokovane su geomagnetskim i solarnim modulacijama toka kozmičkog zračenja, te time utječu na brzinu stvaranja ^{14}C u nuklearnim reakcijama u atmosferi

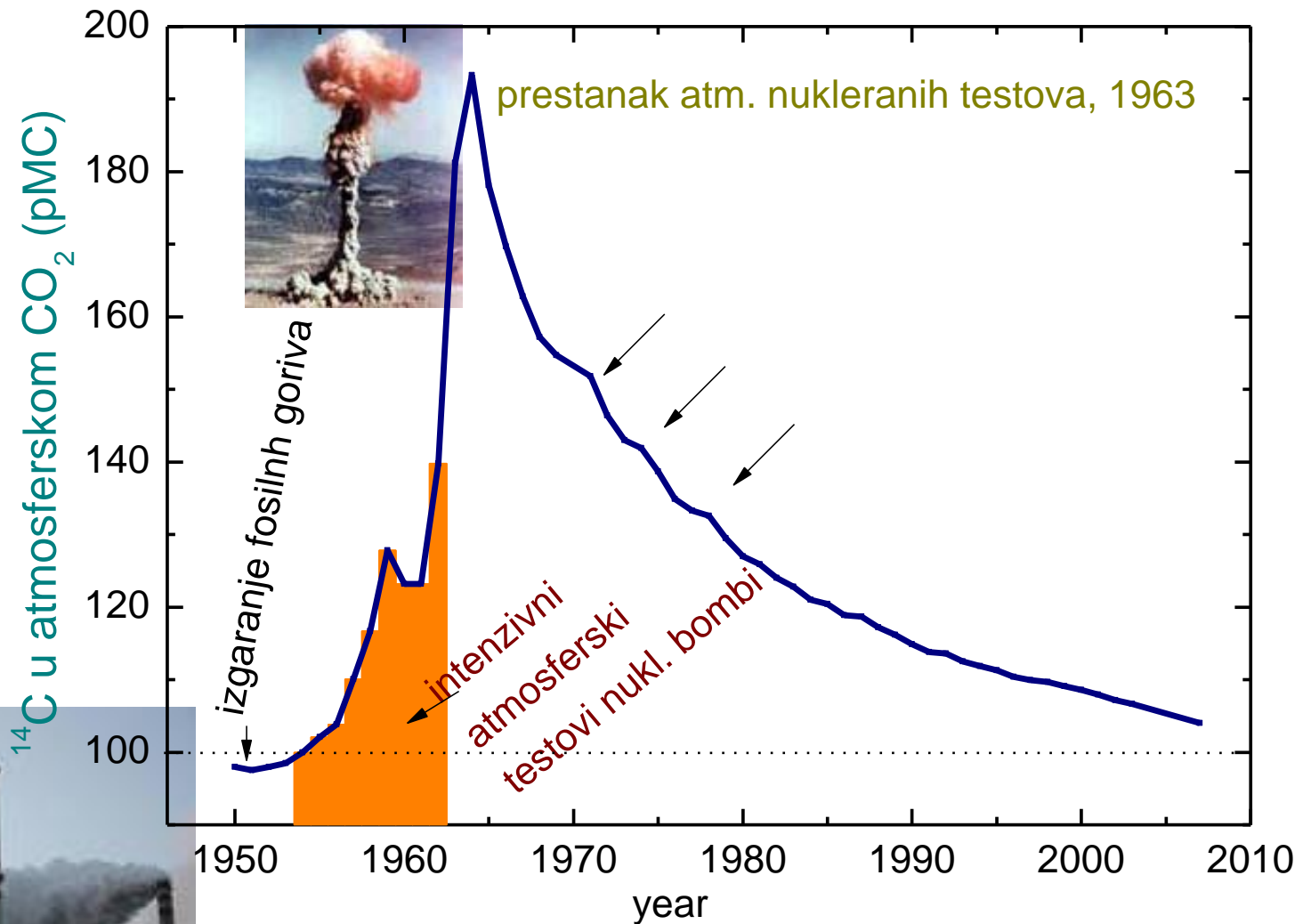
Varijacije u brzini stvaranja ^{14}C uzrokuju razliku između stvarne starosti nekog uzorka i starosti određene ^{14}C metodom.



Fluktuacije ^{14}C aktivnosti u atmosferi tijekom posljednjih 1000 godina

Ljudsko djelovanje

^{14}C u atmosferskom CO_2 na sjevernoj hemisferi

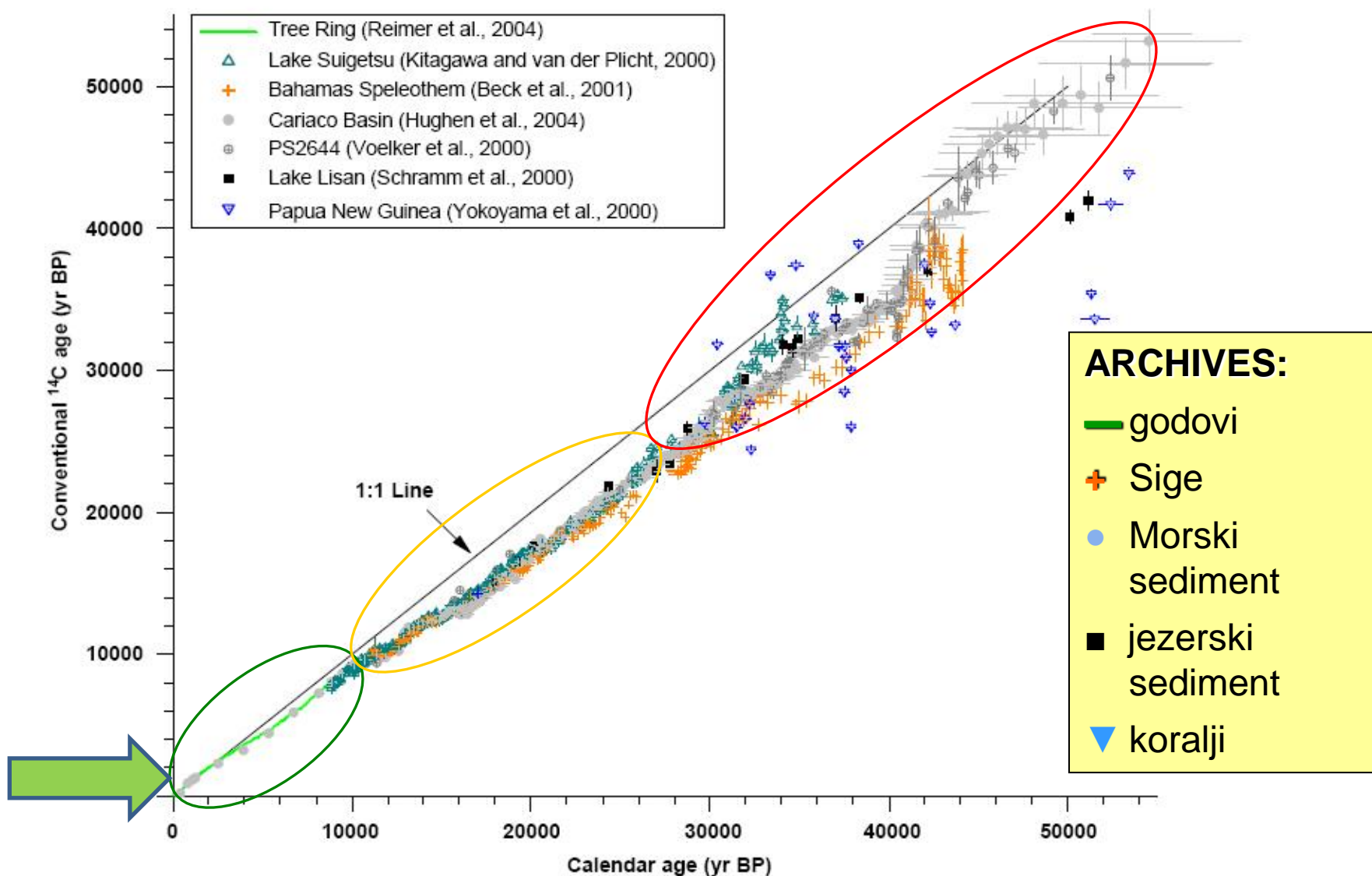


Što je rezultat mjerenja?

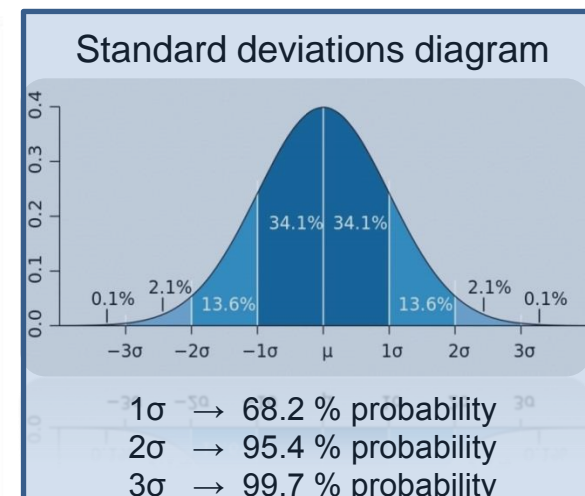
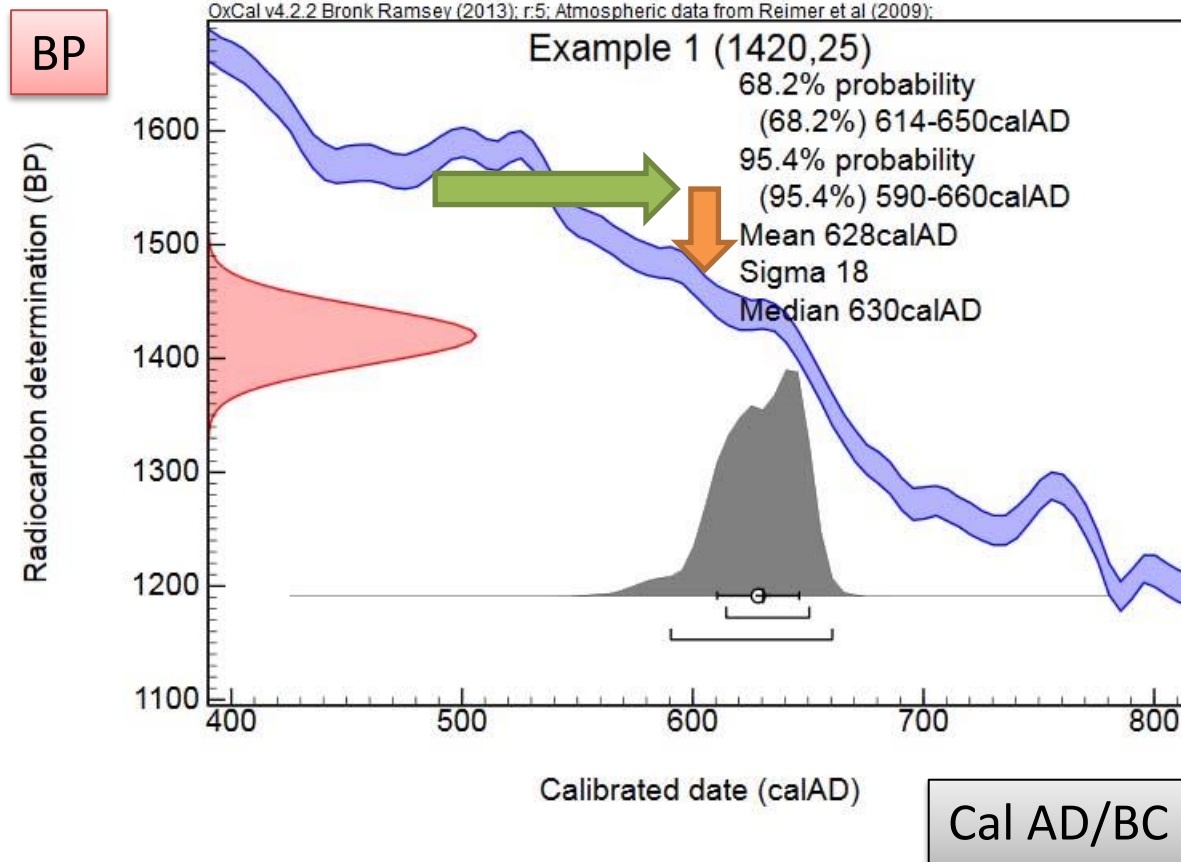
- **Konvencijska ^{14}C starost**, godine Before Present (BP),
0 BP = 1950 AD
- konvencijska ^{14}C starost ne odgovara kalendarskim godinama zbog nejednolike atmosferske koncentracije (stvaranja) ^{14}C
- Potrebna je **kalibracija** – pretvaranje konvencijskih godina u kalendarske
- Precizne **kalibracijske krivulje** dobivene su usporedbom s apsolutnim godinama (godova drveća) koje su određene nekom drugom metodom apsolutnog datiranja (dendrokronologija)

Radiocarbon calibration curves

R.G. Fairbanks et al. / Quaternary Science Reviews 24 (2005) 1781–1796



Kako se provodi kalibracija



Priprema uzoraka

Vrlo niske prirodne koncentracije ^{14}C – potrebne su specijalne tehnike (kemijske) pripreme uzoraka kao i posebne, osjetljive, mjerne tehnike

- niska zastupljenost ^{14}C atoma ($<10^{-10} \%$)
- niska energija elektrona ($<156 \text{ keV}$)
- niska aktivnost ^{14}C , < 13 raspada/min/g ugljika

- Izdvojiti sav ugljik iz uzorka (izotopna frakcionacija)
- Ugljik mora poticati samo iz uzorka (kontaminacija)

Mjerne tehnike

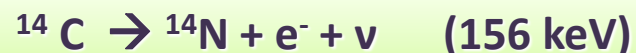
Radiometrijske – broj raspada ^{14}C u jedinici vremena po jediničnoj masi

potrebna masa C: 1 - 5 g

Potrebna masa: 10 - 50 g

Gas proportional counters (GPC) – plinski proporcionalni brojači

Liquid scintillation counters (LSC) – tekućinski scintilacijski brojači



Accelerator Mass Spectrometry (AMS) – akceleratoraska spektrometrija masa – broje se atomi ^{14}C , ^{12}C i ^{13}C

Potrebna masa: <2 mg C, <1 g uzorka

prednosti AMS ^{14}C tehnike su:

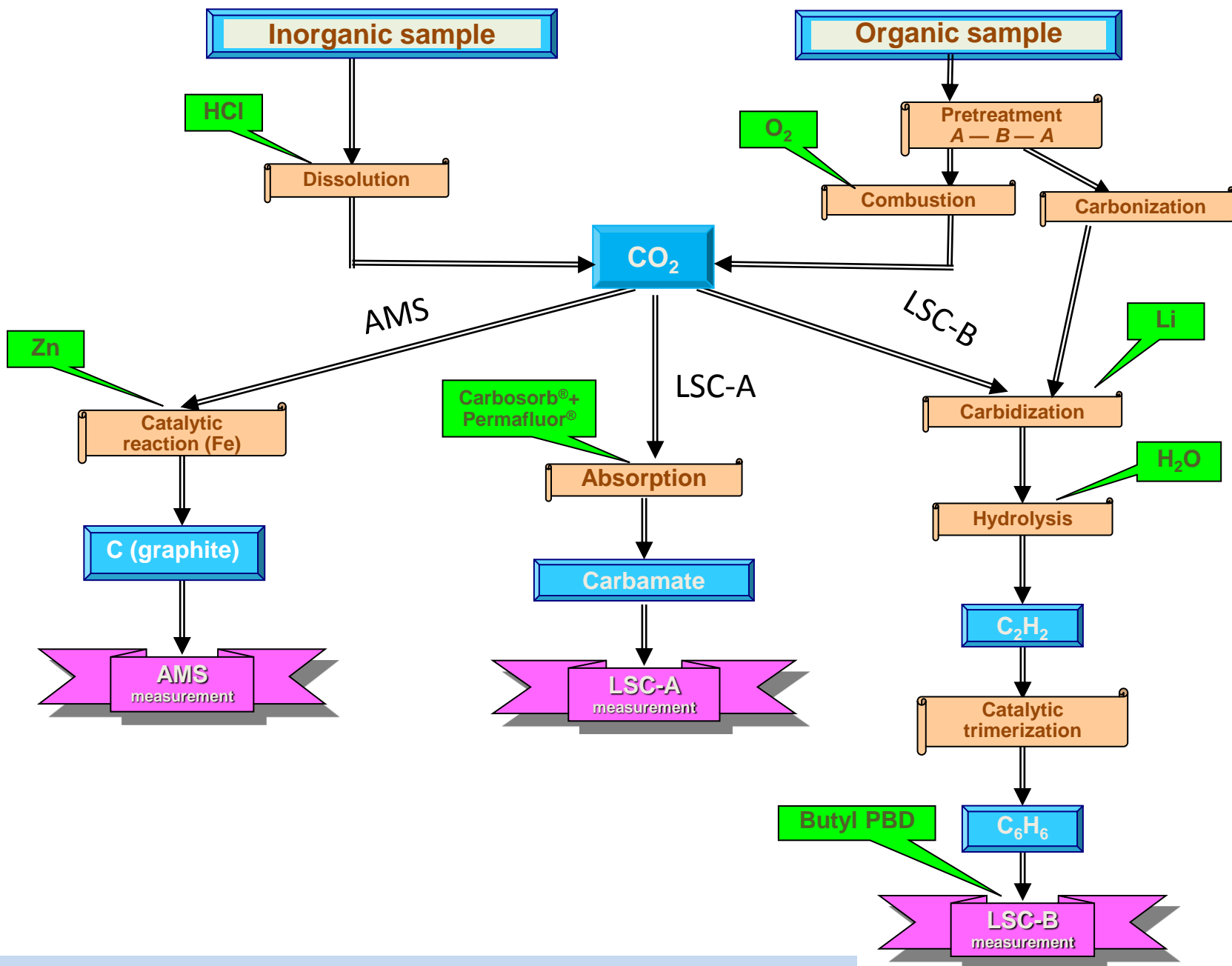
analiza vrlo malih uzoraka, manje mjerne nesigurnosti, veće starosti

^{14}C Laboratorij Instituta Ruđer Bošković

Laboratorij za mjerenje niskih radioaktivnosti (^{14}C laboratorij) IRB-a je jedini takav laboratorij u regiji i ima dugu tradiciju i iskustvo (od 1968).

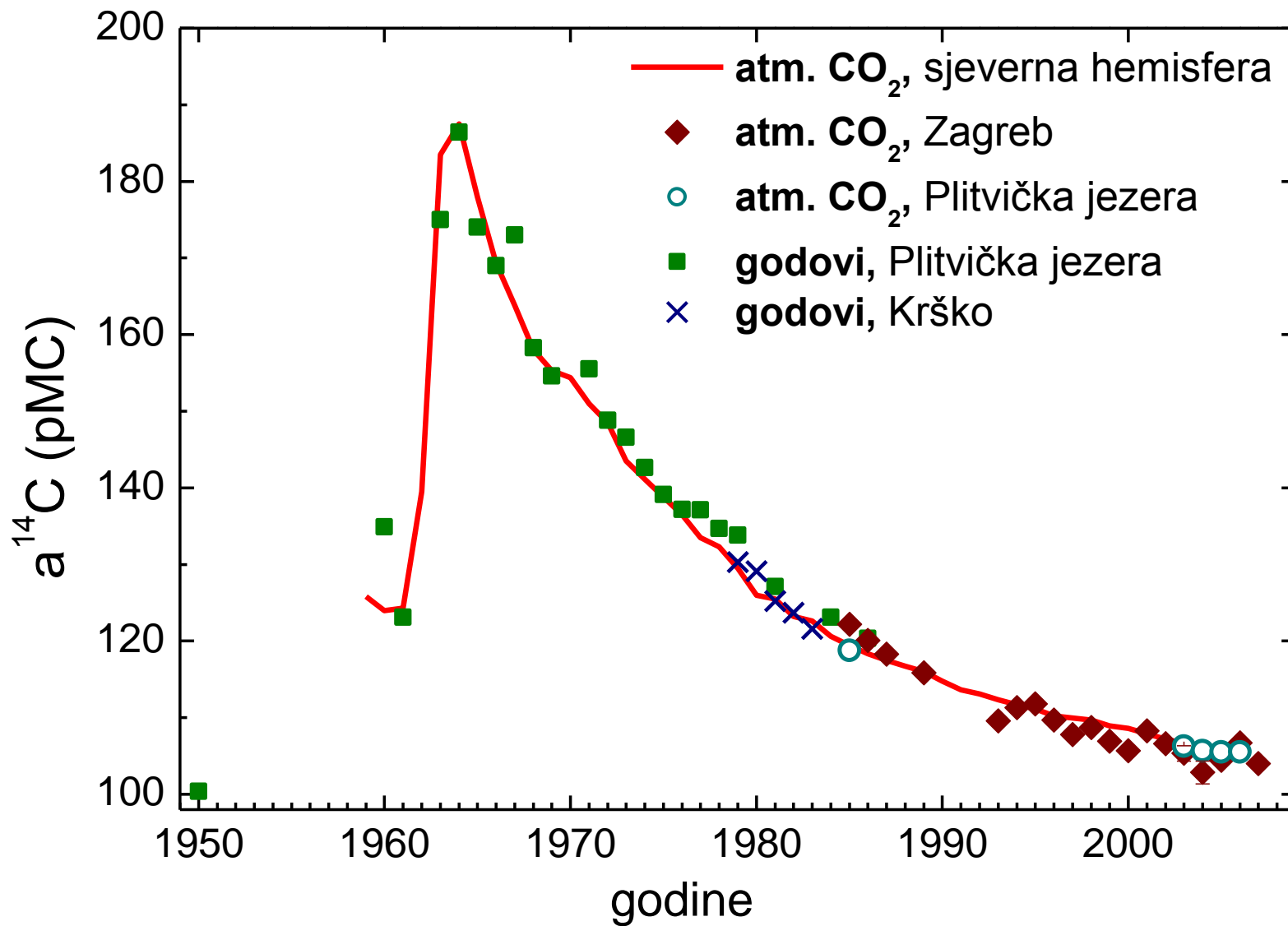
Mjerne tehnike:

- 1) Priprema benzena i mjerenje LSC (Horvatinčić et al., 2004) – arheološki uzorci, uzorci iz okoliša
- 2) Priprema elementarnog ugljika (grafit) za AMS (Krajcar Bronić et al., 2010) – mali uzorci, arheološki, geološki, ...
- 3) Priprema i apsorpcija CO_2 i mjerenje LSC – geološki uzorci, monitoring
- 4) Određivanje udjela biogene komponente u tekućim gorivima direktnom metodom

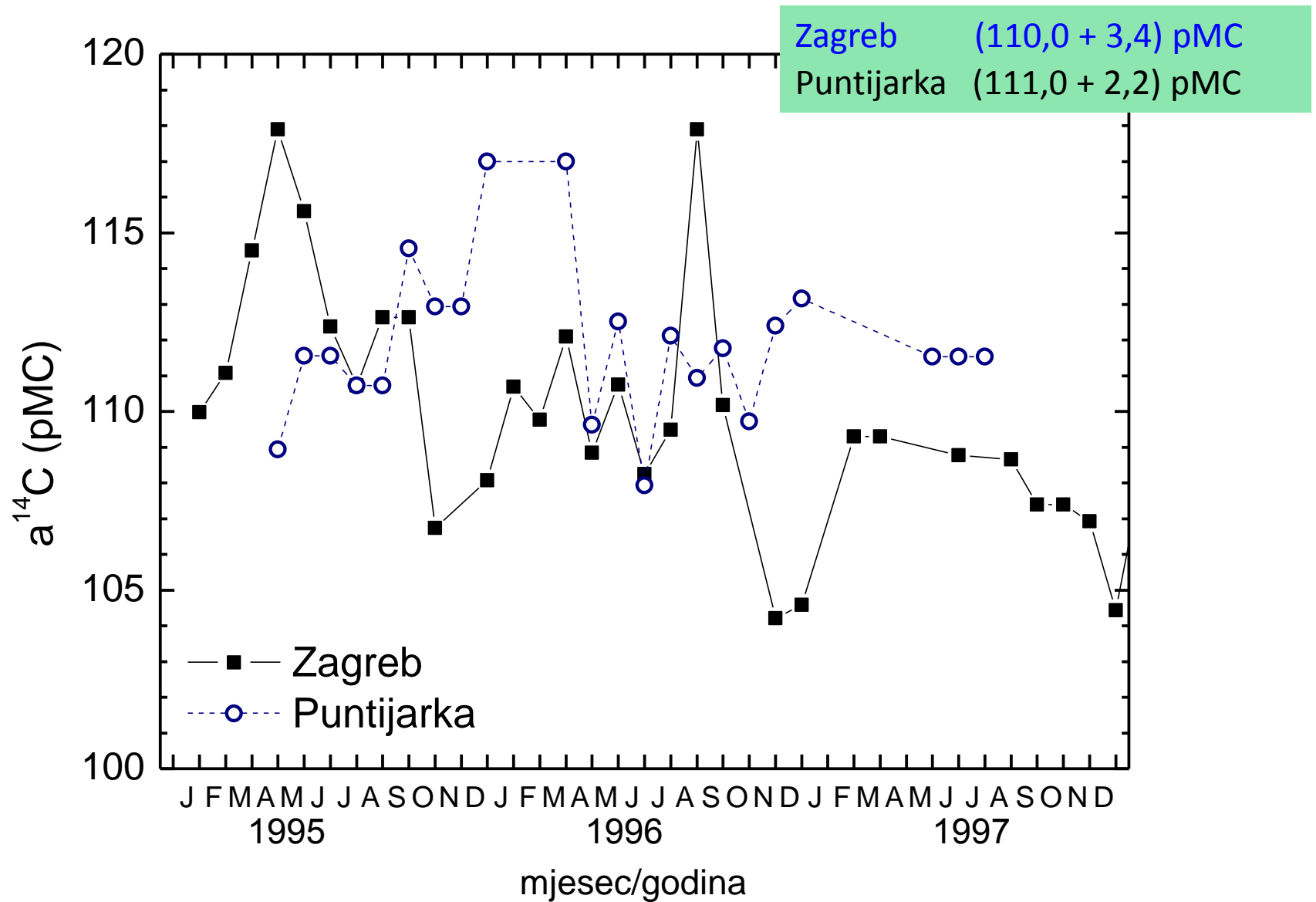


Priprema uzoraka za **AMS**, **LSC-A**, **LSC-B**

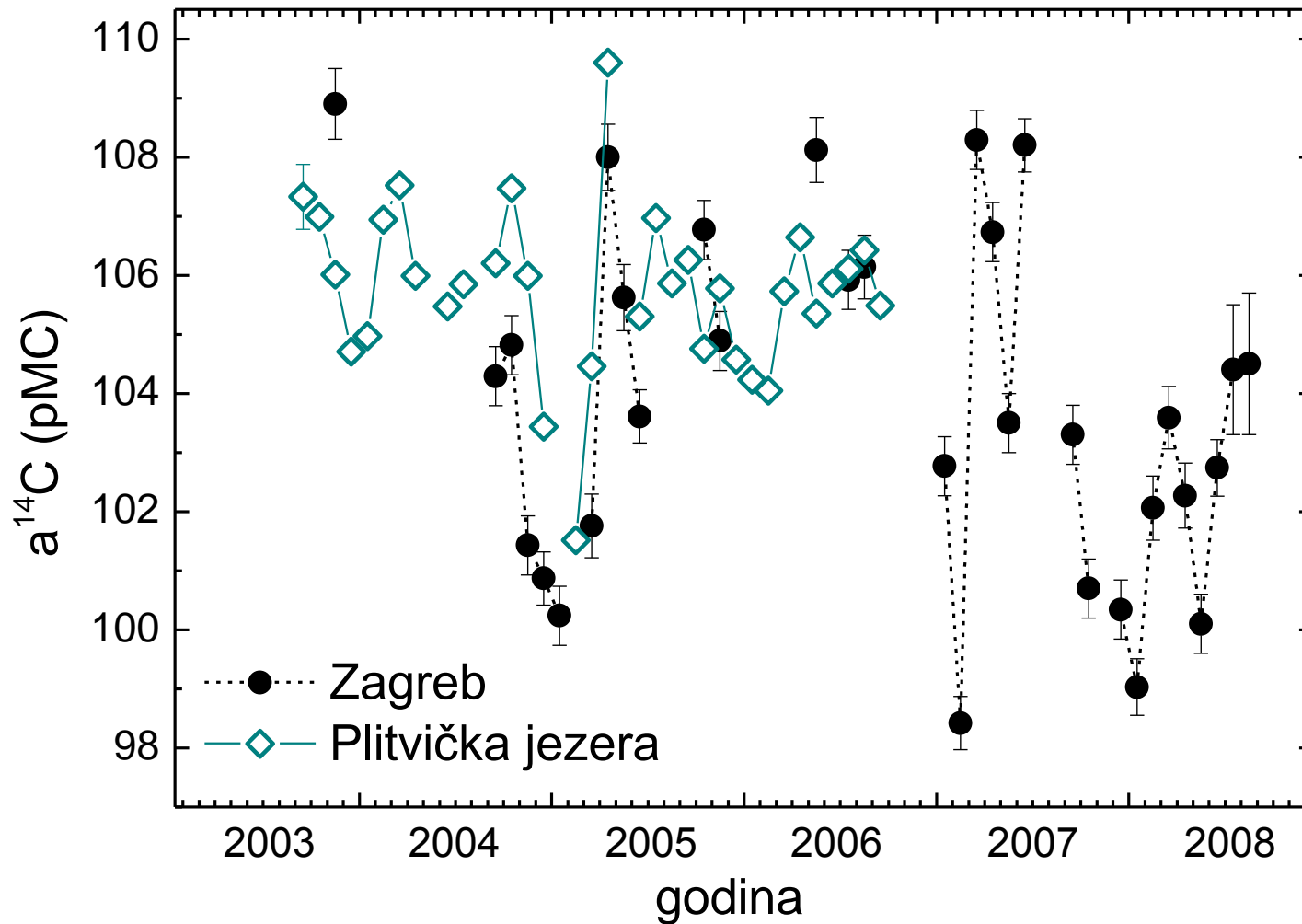
^{14}C aktivnost atmosferskog CO_2 - Hrvatska



^{14}C u urbanim središtima (1)

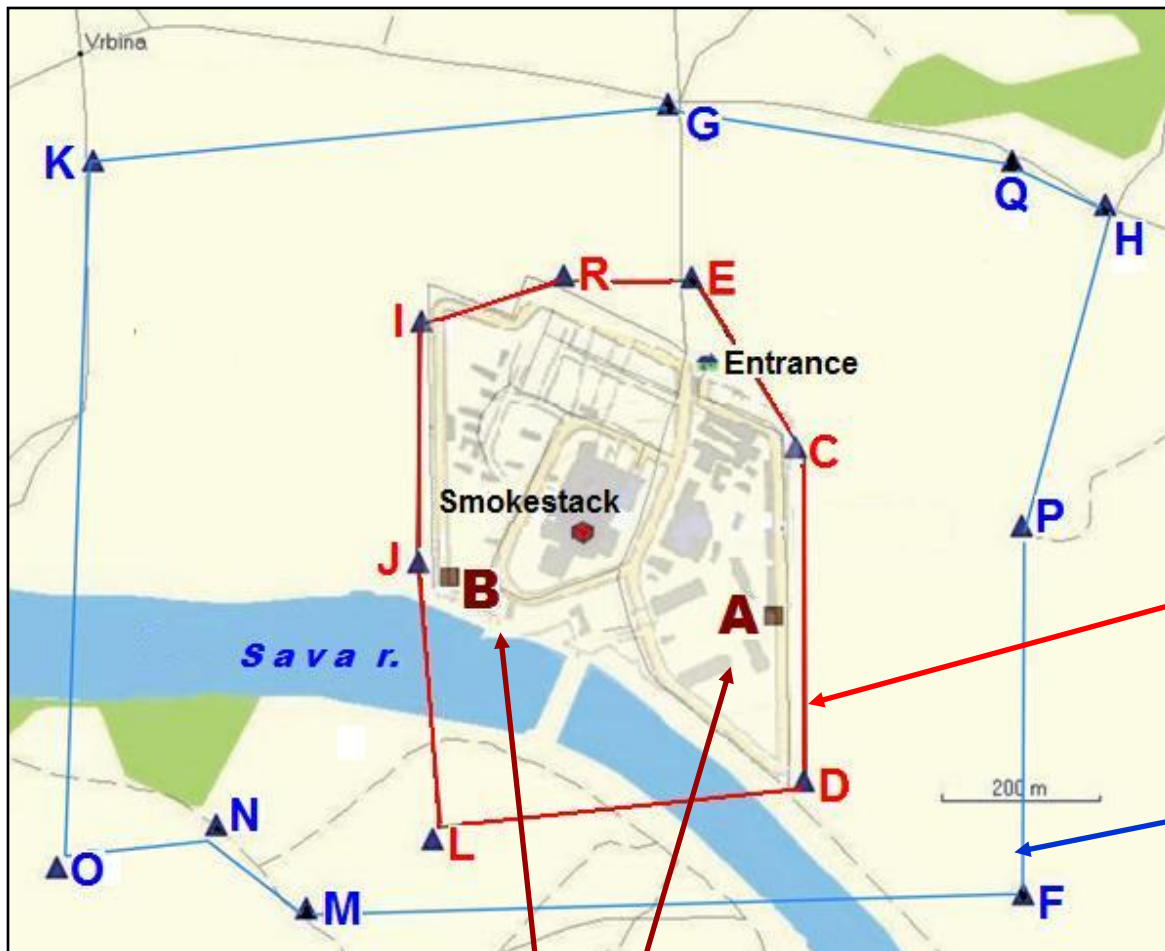


^{14}C u urbanim središtima (2)



Zagreb (104,1 + 2,9) pMC
Plitvička j. (105,7 + 1,5) pMC

Točke uzorkovanja (2006-2015)



Biološki uzorci
(VI/VII, IX/X)

Unutarnji krug (≤ 300 m)
C, D, E, I, J, L, R



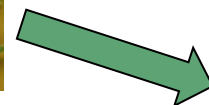
Vanjski krug (~ 1 km):
F, G, H, K, M, N, O, P, Q



Atmosferski CO₂
(svaka 2 mjeseca)



Kontrolna točka Dobova
(12 km od NEK)





C



J



I



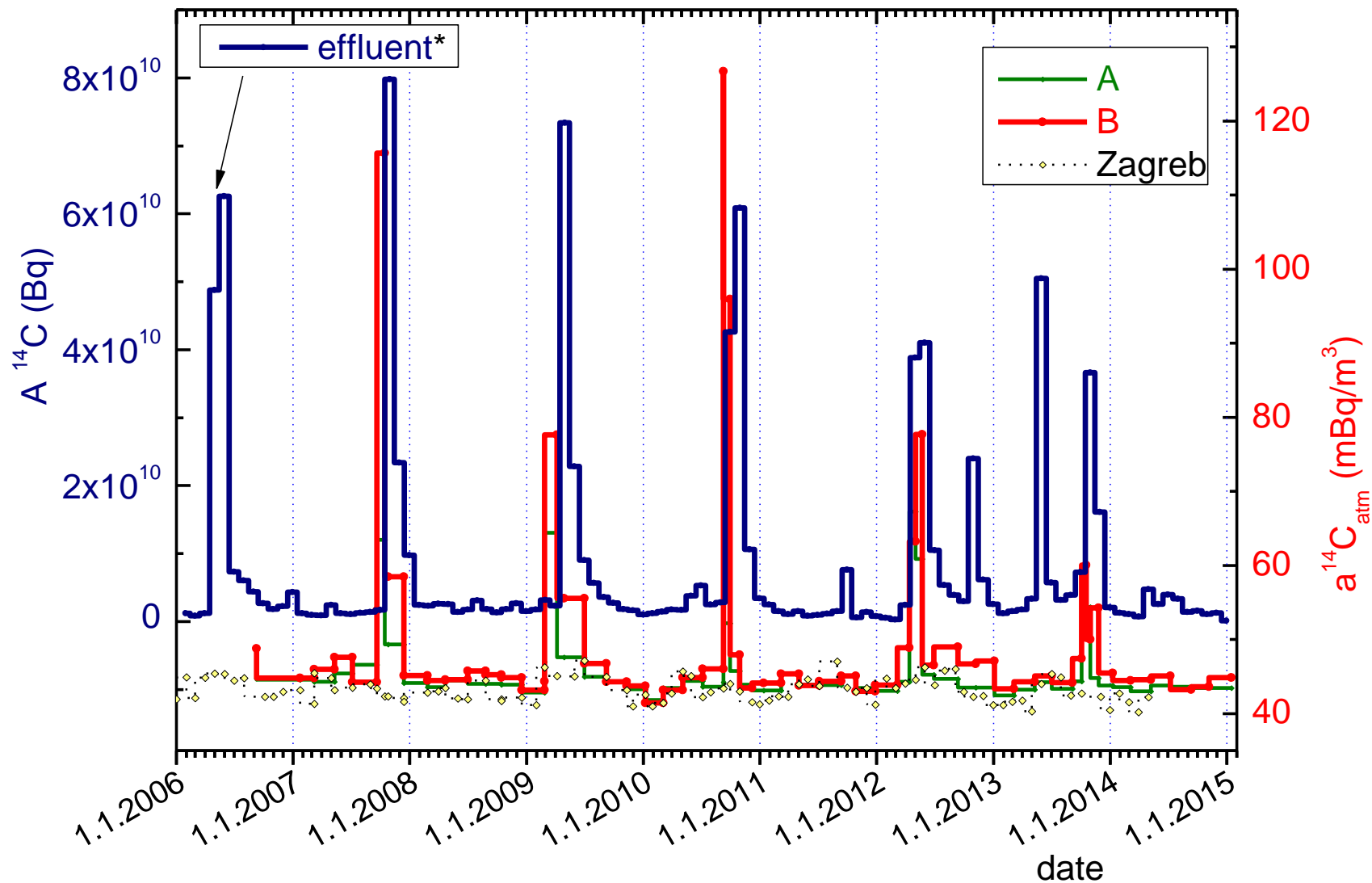
L



M

Atmosferski CO₂

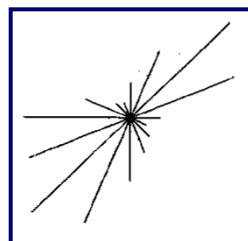
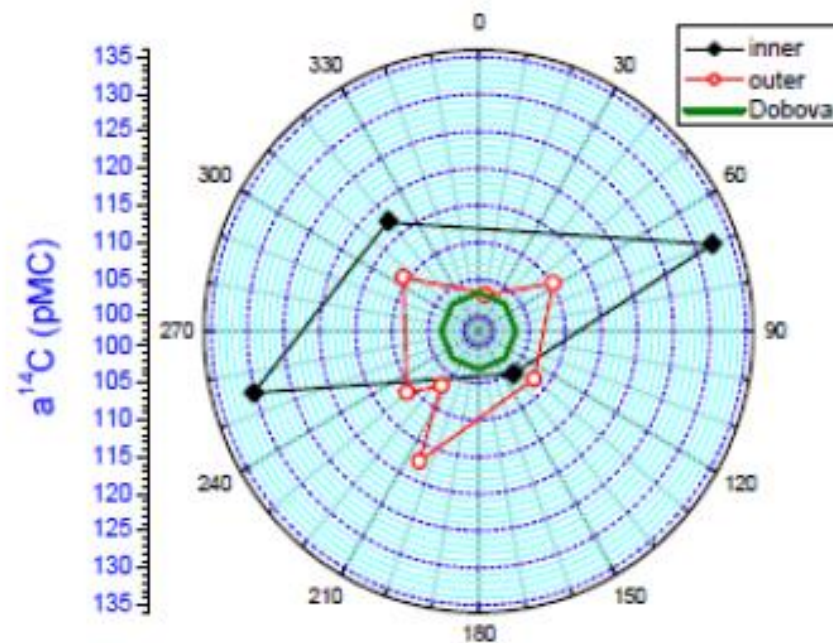
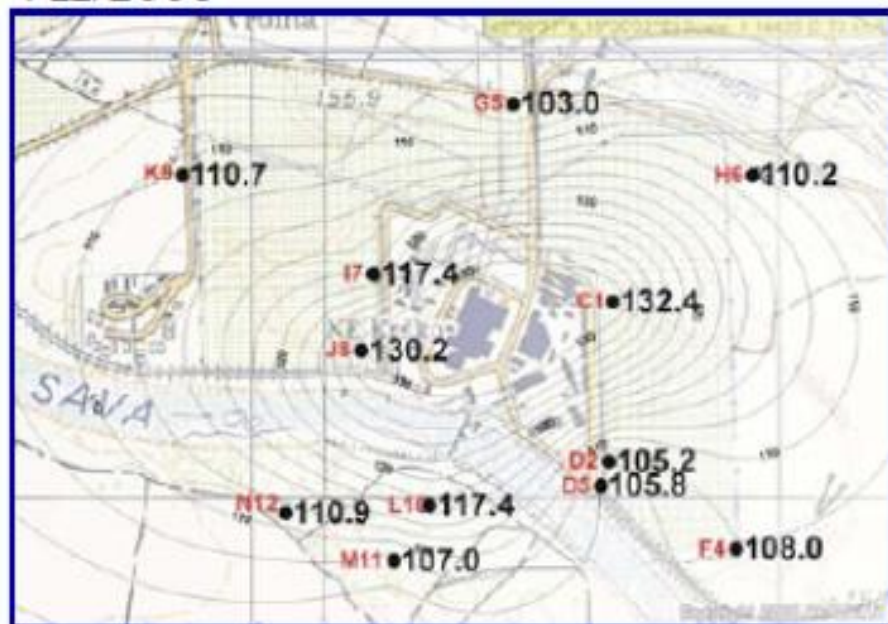
Usporedba aktivnosti ¹⁴C na lokacijama A i B s onom u Zagrebu, te s ukupno ispuštenom aktivnošću A u zračnim ispustima



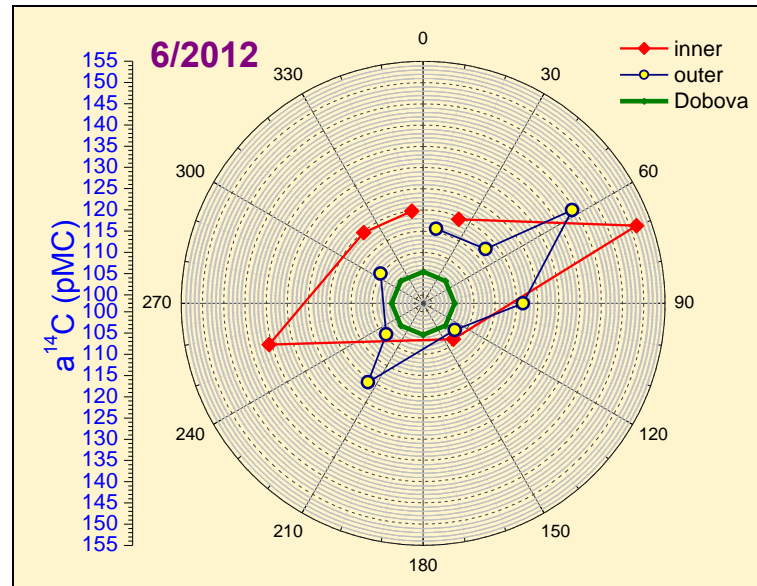
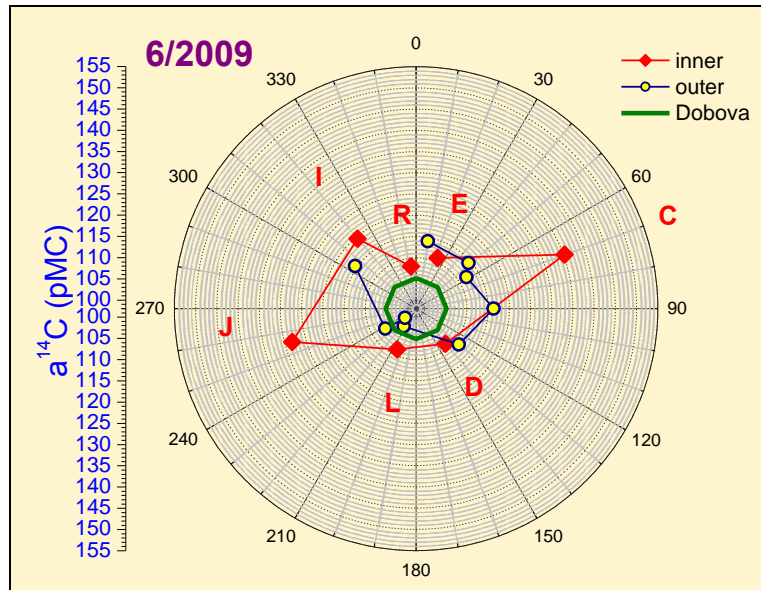
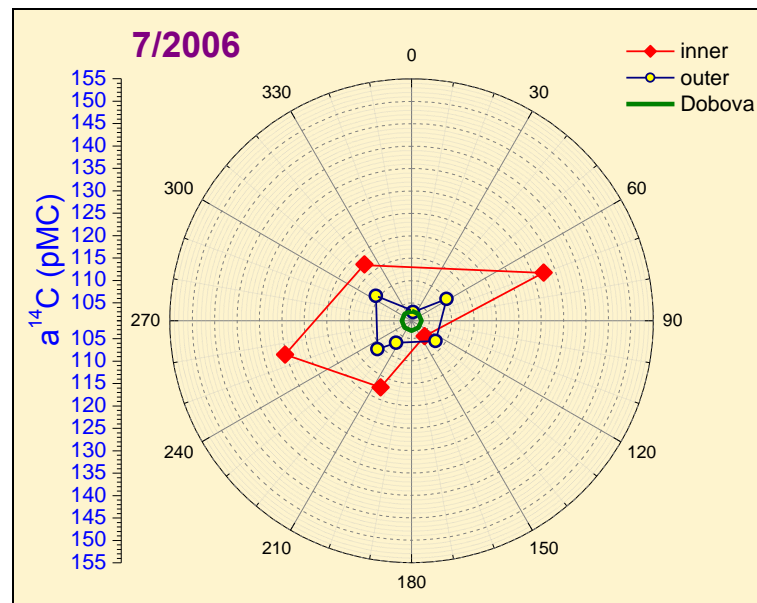
* measured at J. Stefan Inst., Ljubljana, Slovenia

^{14}C u biološkim uzorcima, NEK prostorna raspodjela

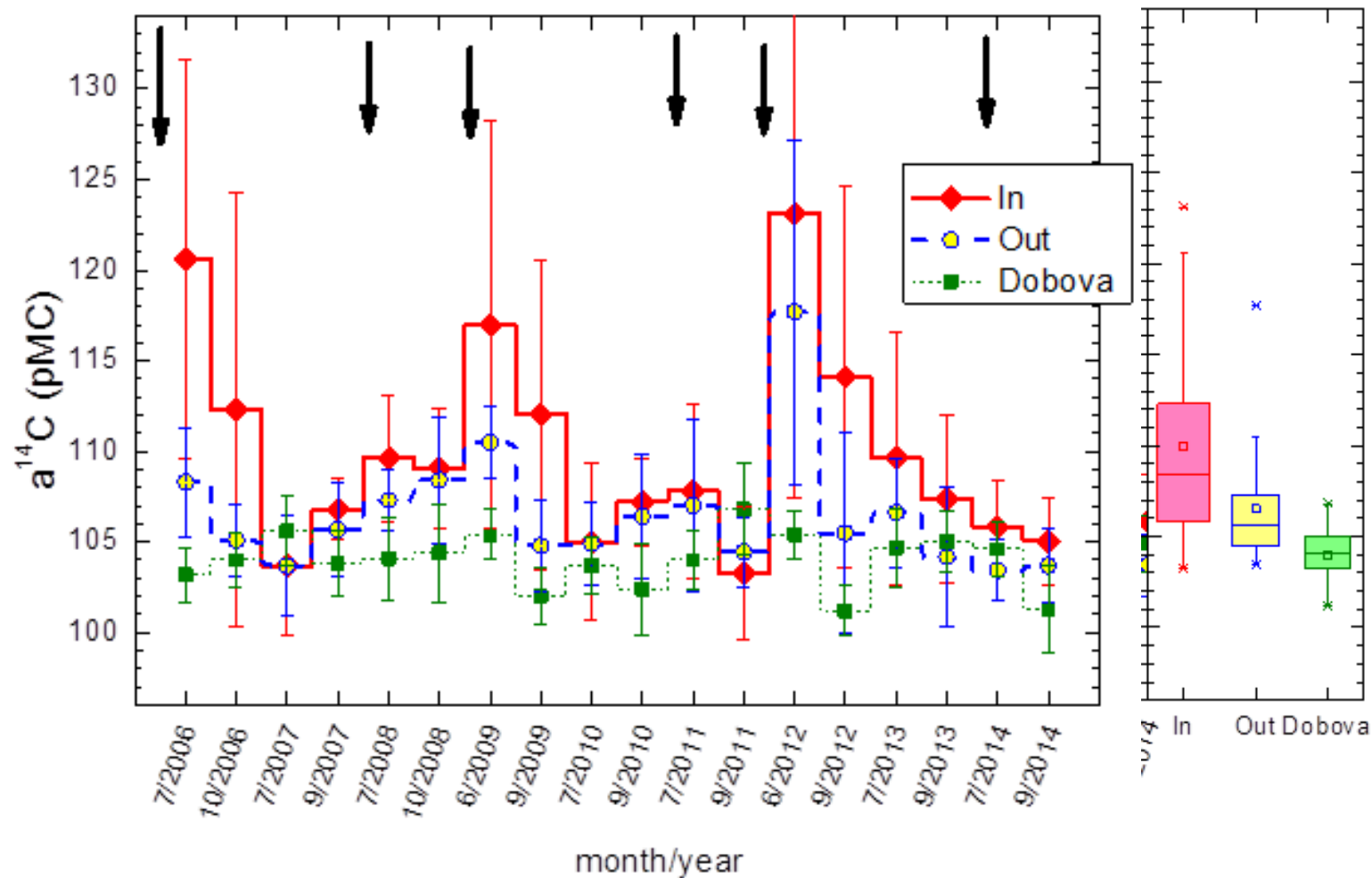
VII/2006



Polarni diagrami aktivnosti ^{14}C bioloških uzoraka – ljetno uzorkovanje nakon proljetnog remonta, 2006, 2009, 2012



Srednje vrijednosti po sezonama



Procjena efektivne doze

Godišnja doza uslijed prisutnosti ^{14}C u hrani:

$$E = e \times a^{14}\text{C} \times m \times t$$

t 365 dana

m masa ugljika uneseno dnevno hranom (0,3 kg, ICRP, 1996)

$a^{14}\text{C}$ mjerena aktivnost ^{14}C (Bq/kg C)

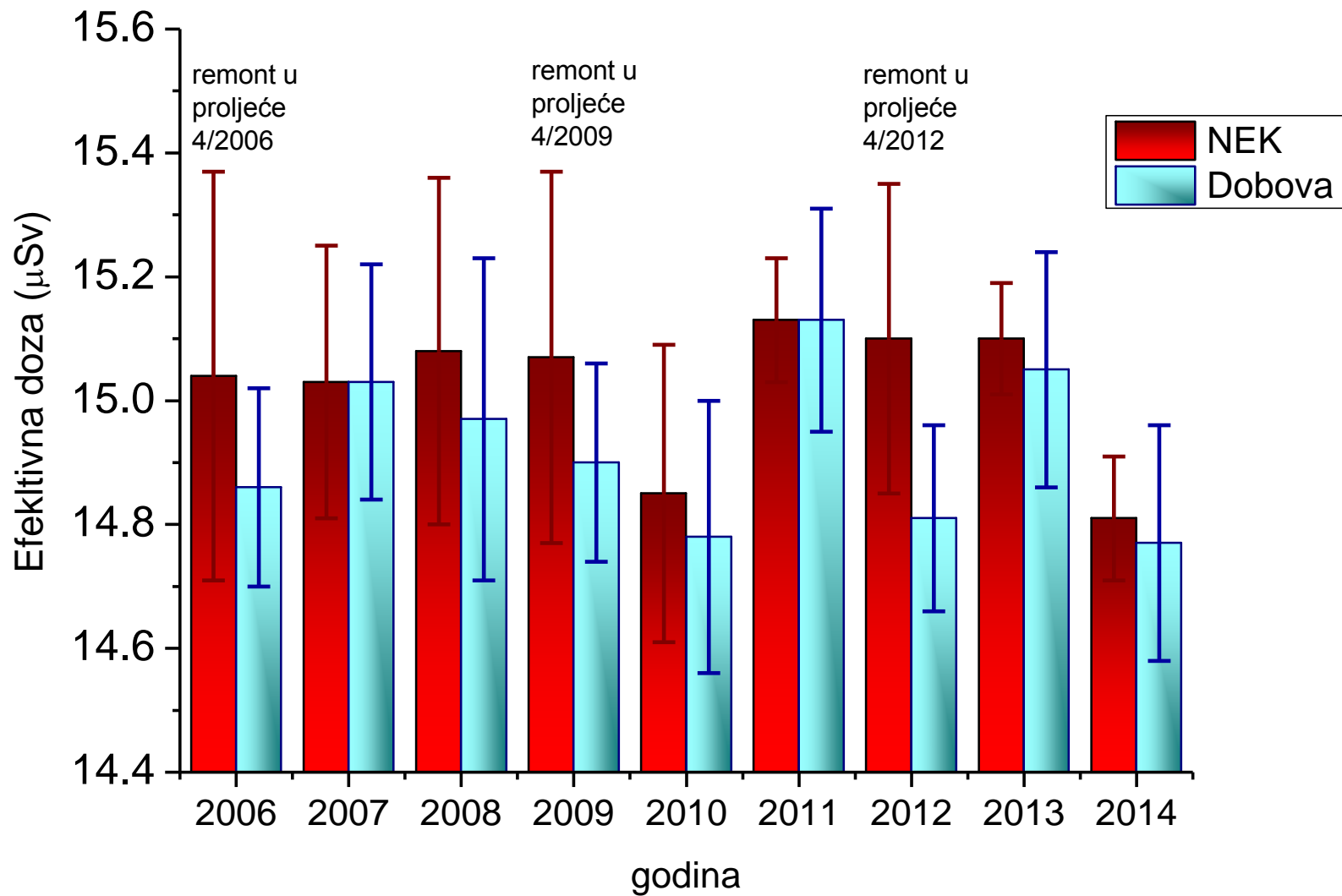
e ingestijski dozni koeficijent za ^{14}C (očekivana efektivna doza po jediničnoj aktivnosti ^{14}C $5,8 \times 10^{-10} \text{ Sv/Bq}$ (ICRP, 1996)

Pregled prirodnih doza

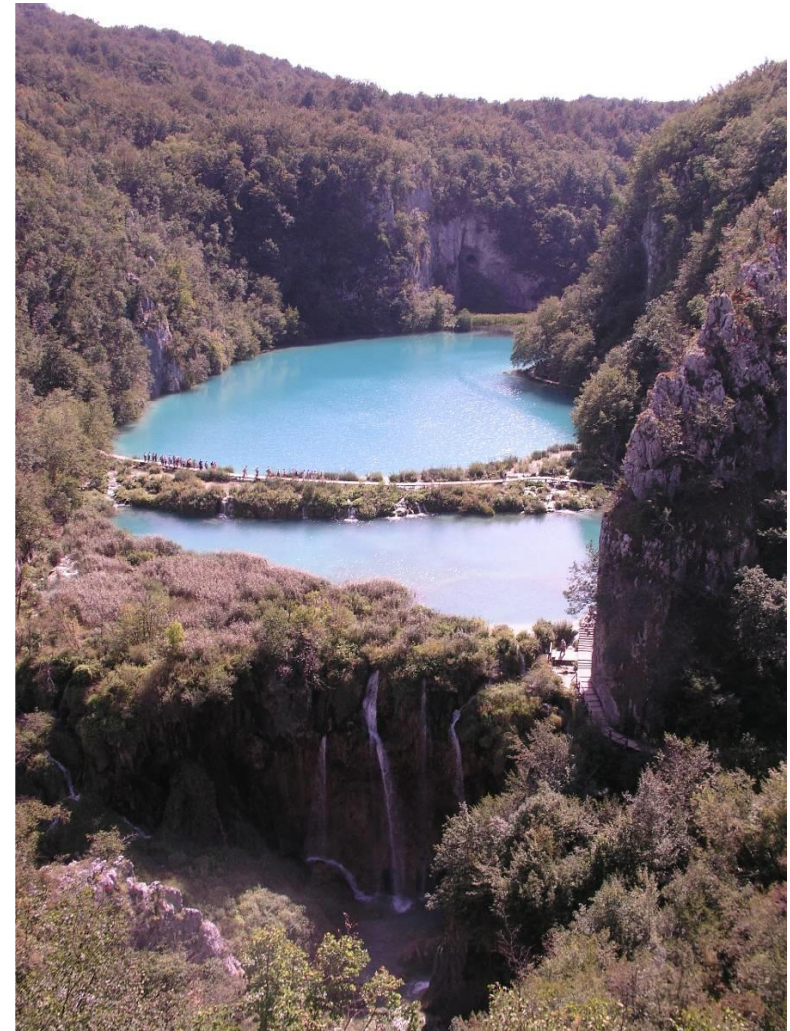
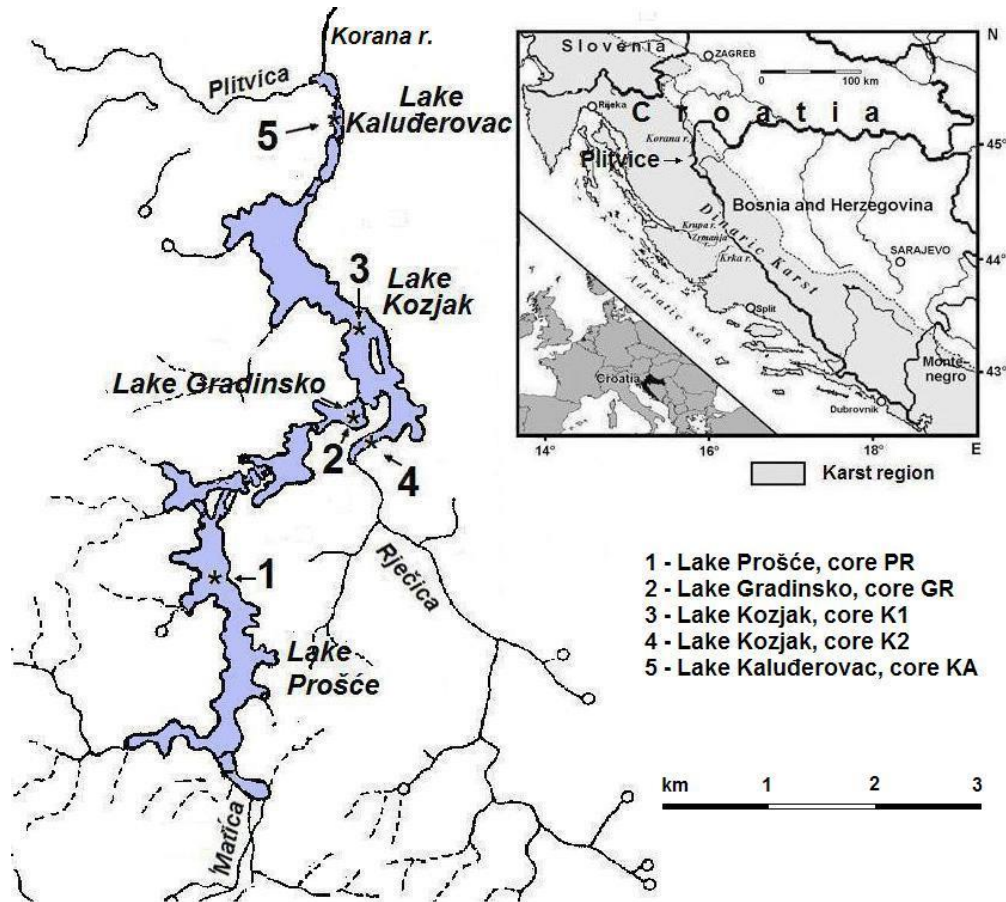
Ukupna: 1220 μSv , iz svih prirodnih izvora

Ingestija: ~300 μSv , najveći doprinos ^{40}K , ^{137}Cs , ^{90}Sr

^{14}C doza : ~15 μSv

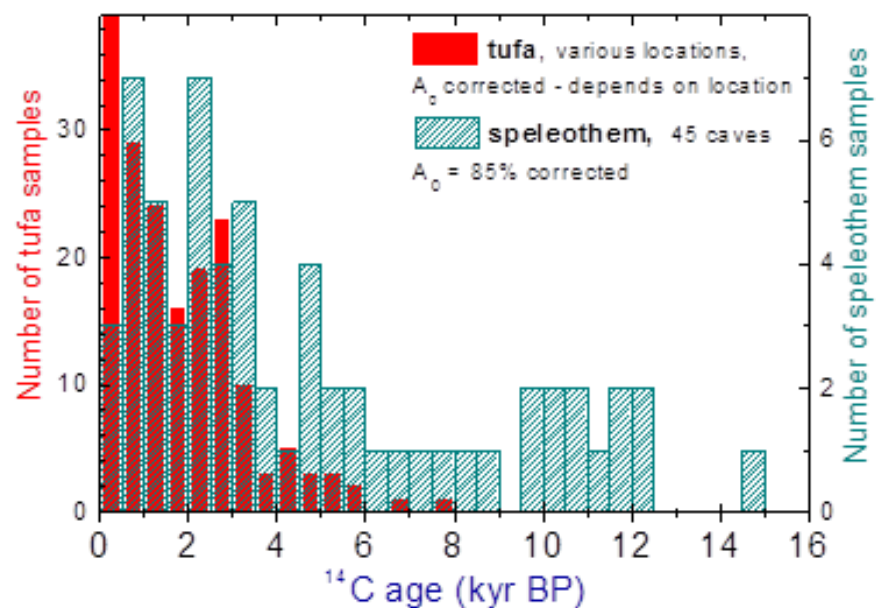
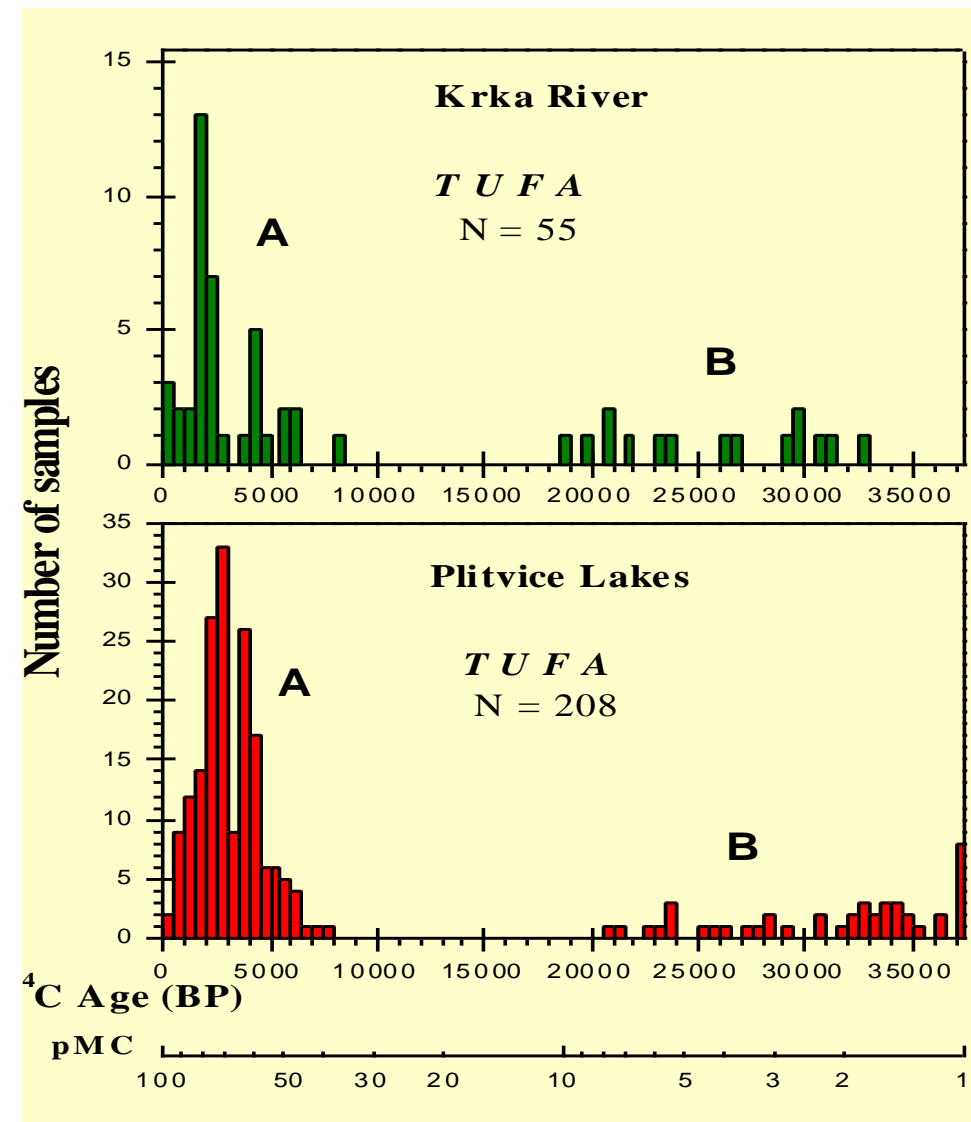


Datiranje sedre



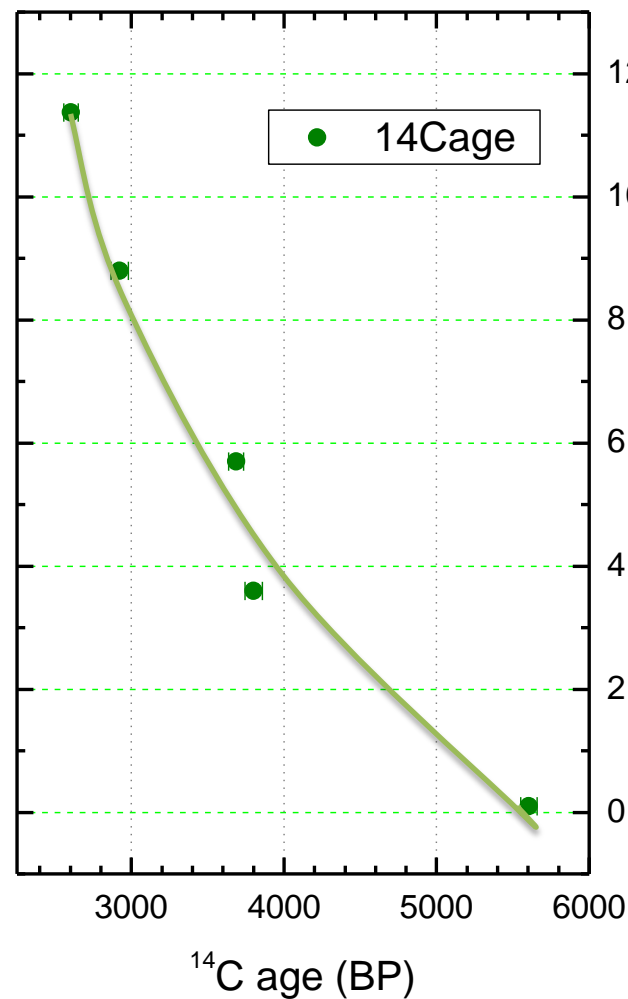
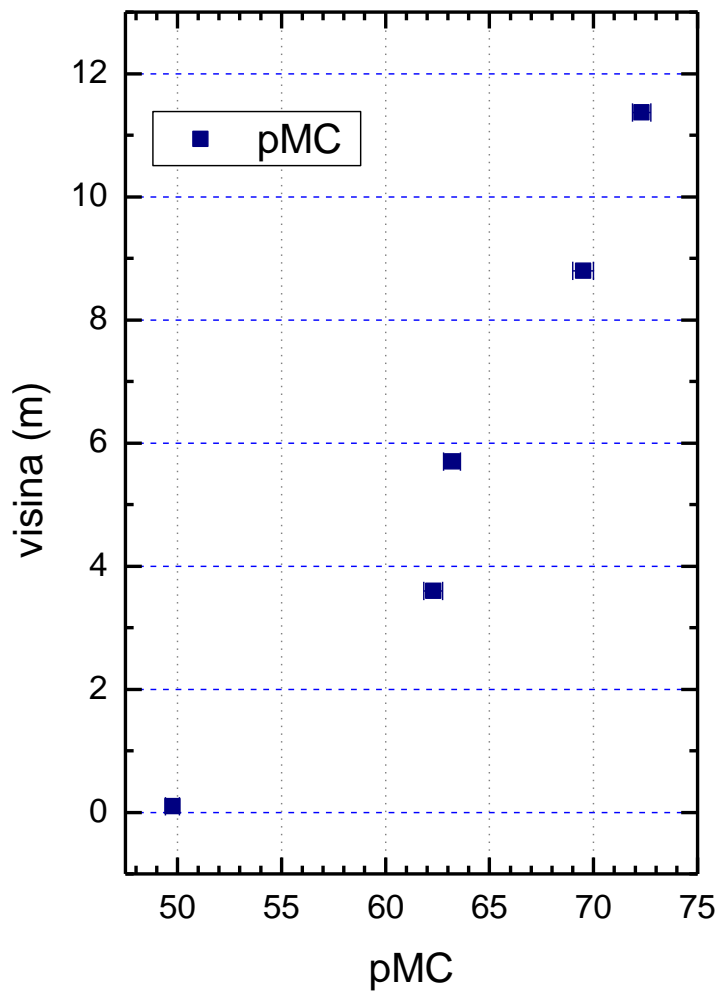
Fizikalno-kemijska i izotopna istraživanja suradnika LNA na području NPP od 1976. do danas publicirana u više od 60 domaćih i međunarodnih radova

^{14}C starost sedre i siga



^{14}C datiranje sedrene barijere Gazin kuk na Zrmanji

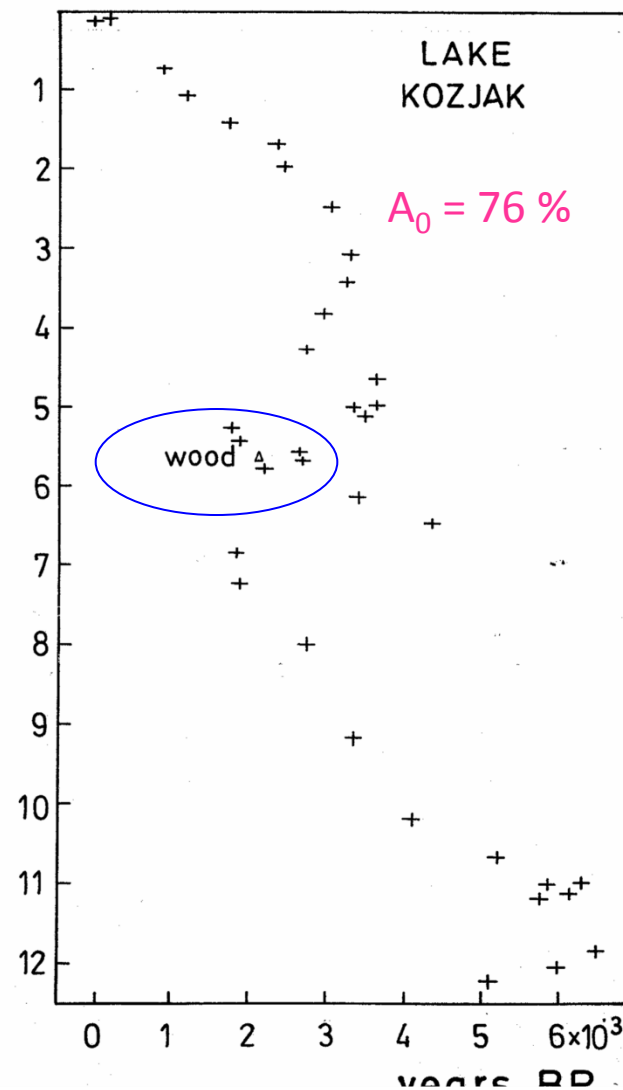
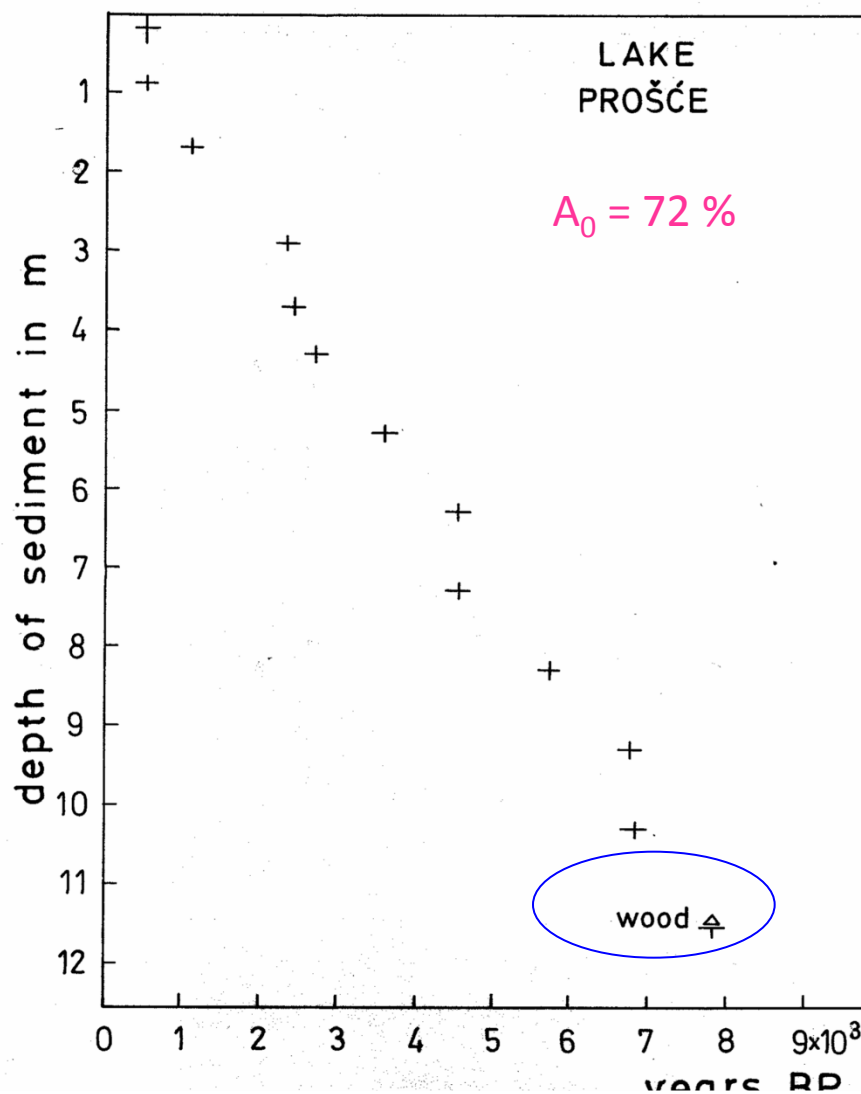
sedra **ZRMANJA** - Gazin kuk, Barijera 3



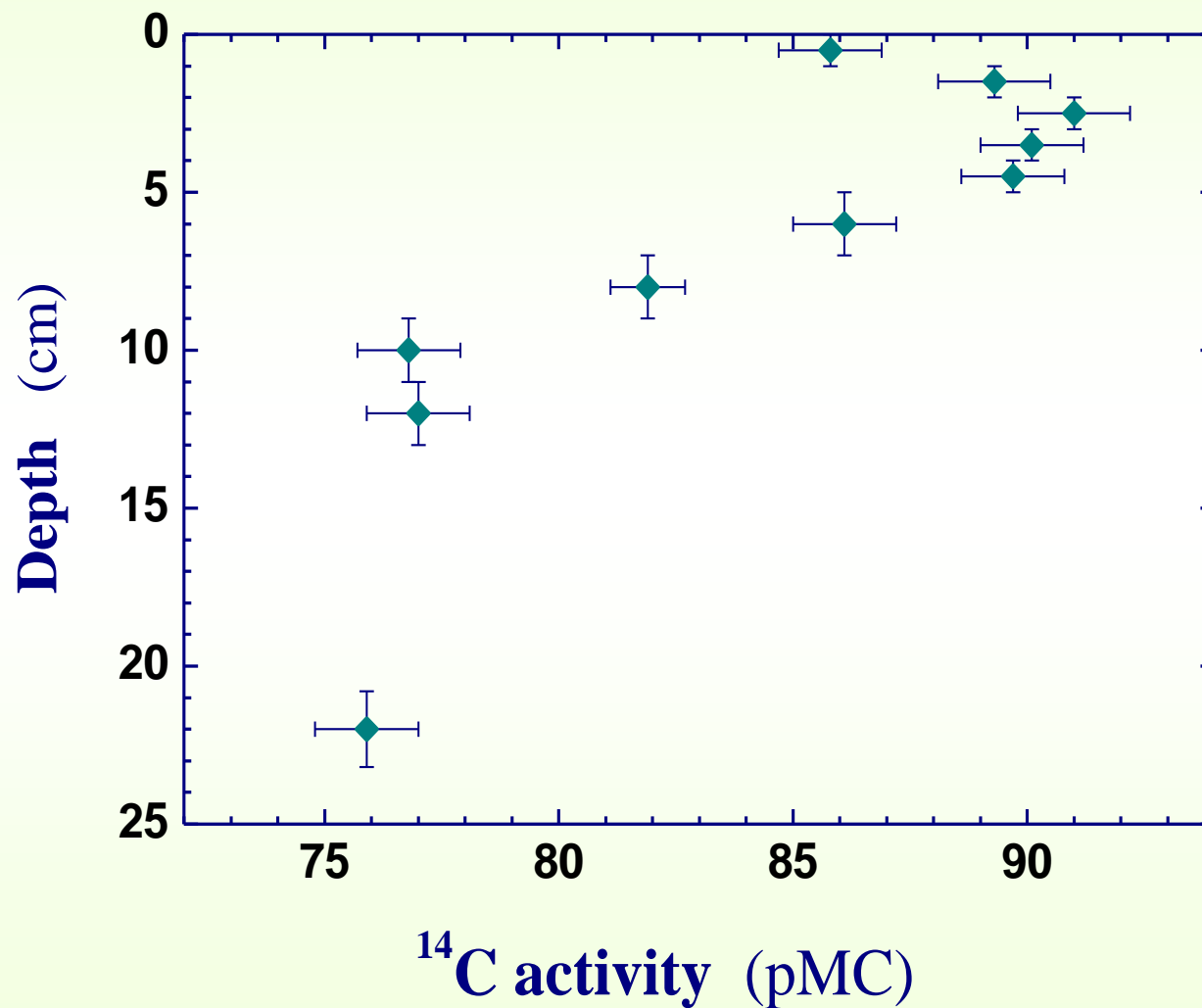
12 m
3000 godina

4 m /1000 god

¹⁴C DATING OF PLITVICE LAKES SEDIMENTS



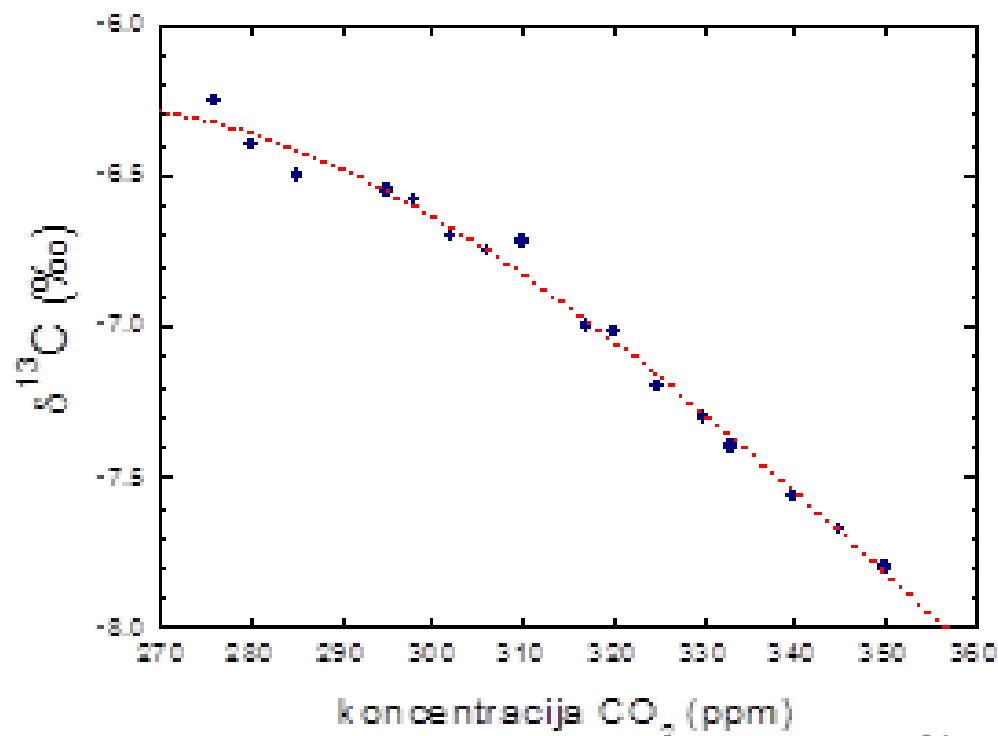
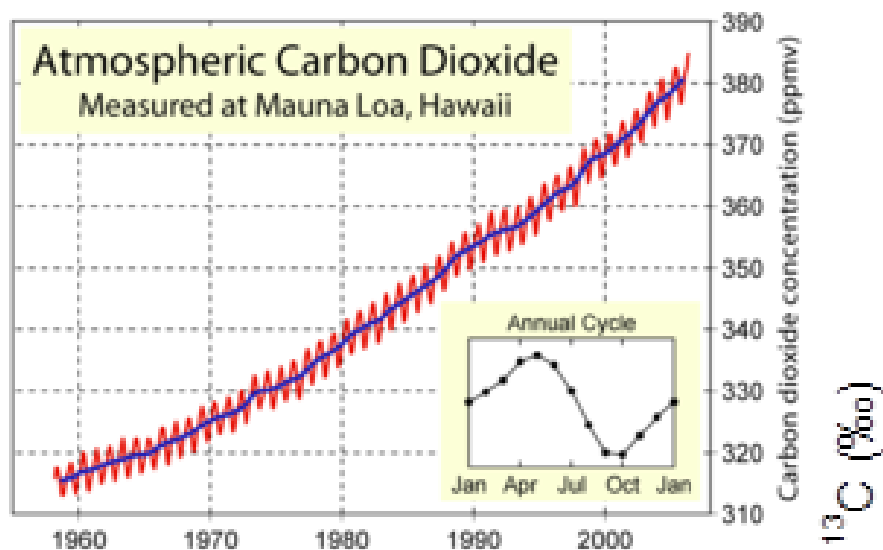
Lake Kozjak - ^{14}C in surface sediment



D. Srdoč, Radiocarbon 34 (1992) 585-592

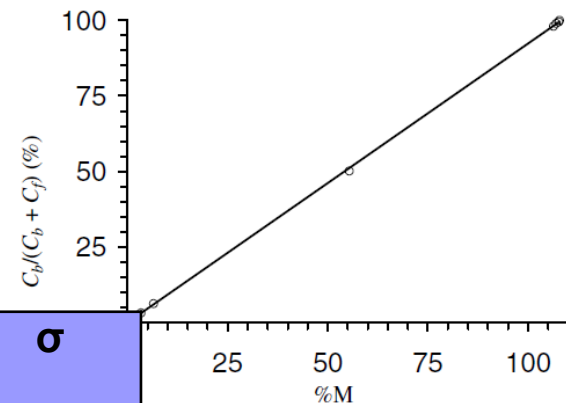
Određivanje biogene komponente

- Povišenje koncentracije CO_2 u atmosferi tijekom 20. stoljeća posljedica je intenzivnog korištenja fosilnih goriva – potraga za alternativnim izvorima energije (ne iz fosilnih goriva)



^{14}C metoda se zasniva na različitoj koncentraciji izotopa ^{14}C u pojedinim komponentama smjese:

- biokomponenta - ^{14}C aktivnost današnje atmosfere,
- fosilna goriva ne sadrže ^{14}C .
- pouzdana metodom određivanja udjela biogene komponente i može se primijeniti za sve vrste goriva
- bilo koja mjerna TEHNIKA koja se koristi u ^{14}C laboratorijima za datiranje može se koristiti i za određivanje udjela biogene komponente - točne i precizne, ali često skupe i dugotrajne



Z-	Code	Opis uzorka	LSC-B pMC	σ
3871	X	Mješavina bilja i plastike #1	58.48	0.31
3872	D	Drvo, piljevina #2	140.25	0.59
3873	D	PAPIR, otpadni #3	109.82	0.64
3874	X	plastika, vrlo usitnjena #4	7.61	0.19
3875	X	plastika, raznobojni komadi #5	1.45	0.08
3876	X	Miješani komunalni otpad #6	57.31	0.31

Potrebno znati
godinu
proizvodnje
biogene
komponente

Autogume

5 – 8 pMC

Tekuća goriva

- Smanjenje emisije CO₂ nastalog izgaranjem fosilnih goriva proizvodnjom energije iz biogenih materijala (biogoriva – šećerna trska, repa, kukuruz...) danas se stimulira i poreznom politikom
- Prema EU direktivi 2009/28/EC, sva tekuća goriva trebaju sadržavati najmanje 10 % biogene komponente do 2020. godine
- Potreba kontrole proizvođača i distributera goriva primjenom pouzdane metode određivanja udjela biogene komponente u gorivima.

Direktna metoda za tekuća goriva

- bilo koja mjerna TEHNIKA koja se koristi u ^{14}C laboratorijima za datiranje može se koristiti i za određivanje udjela biogene komponente - točne i precizne, ali često skupe i dugotrajne
- za tekuća goriva moguće je primijeniti tehniku direktnog mjerenja u tekućinskom scintilacijskom brojaču (LSC) uz dodatak odgovarajućeg scintilatora

Matrica	Aditiv
Plinsko ulje (diesel)	FAME – <i>Fatty Acid Methyl Ester</i> HVO – <i>Hydrogenated Vegetable Oil</i>
Benzin	Bioetanol

Direktno mjerenje aktivnosti ^{14}C u tekućim gorivima u LSC

Prednosti:

- brza priprema uzorka
- niska cijena analize

Problemi:

- Nije standardizirana
- Veća mjerna nesigurnost
- Problem "gašenja zbog boje" (color quenching)
- Vrlo različiti aditivi u različitim matricama (benzin, plinsko ulje)

ZAKLJUČCI

Metoda ^{14}C ima vrlo važnu primjenu u mnogim znanstvenim disciplinama (interdisciplinarna istraživanja)

datiranje u arheologiji, povijesti umjetnosti
istraživanje okoliša, istr. ciklusa kruženja ugljika u prirodi
geologija, hidrologija, forenzika, klimatologija...

Globalne promjene ^{14}C aktivnosti u atmosferi i biosferi
opažaju se u cijelom svijetu i u svim sastavnicama biosfere
danas - približavanje vrijednostima prije antropogenih poremećaja

Lokalne promjene

- u urbanim središtima s razvijenom industrijom
- u neposrednoj okolini nuklearnih postrojenja

Hvala na pozivu
Hvala na pozornosti